

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C08G 77/14, 77/20, 77/58, C08K 3/36, C08L 83/04</b>		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/52964</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. Oktober 1999 (21.10.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/02396  <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 8. April 1999 (08.04.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 16 136.0 9. April 1998 (09.04.98) DE		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
<b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEM. GMBH [DE/DE]; Im Stadtwald, Gebäude 43a, D-66123 Saarbrücken (DE).		<b>Veröffentlicht</b> <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu            veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
<b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> ARPAC, Ertugrul [TR/TR]; Akdeniz Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, PK 510, 07200 Antalya (TR). JONSCHKER, Gerhard [DE/DE]; Grünewaldstrasse 12, D-66583 Spiesen-Elversberg (DE). SCHIRRA, Hermann [DE/DE]; Gräffstrasse 28, D-66113 Saarbrücken (DE). SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Königsfeld 29, D-66130 Saarbrücken-Güdingen (DE).		<b>(74) Anwalt:</b> BARZ, Peter; Kaiserplatz 2, D-80803 München (DE).	
<b>(54) Title:</b> NANOSTRUCTURED FORMS AND LAYERS AND METHOD FOR PRODUCING THEM USING STABLE WATER-SOLUBLE PRECURSORS			
<b>(54) Bezeichnung:</b> NANOSTRUKTURIERTE FORMKÖRPER UND SCHICHTEN UND DEREN HERSTELLUNG ÜBER STABILE WASSERLÖSLICHE VORSTUFEN			
<b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to a method for producing a composition for preparing nanostructured forms and layers, consisting of bringing an aqueous and/or alcoholic sol of a compound of an element selected from silicon and the main and sub-group metals into contact with species which have hydrolyzable alkoxy groups and which include at least one organically modified alkoxy silane or a precondensate derived therefrom, in conditions which lead to the (further) hydrolysis of the species and then removing any alcohol which has formed or which may optionally have been present originally. The invention is characterized in that enough alcohol is removed to leave a residual amount of not more than 20 wt.% in the composition.</p>			
<b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung für die Bereitstellung von nanostrukturierten Formkörpern und Schichten, umfassend die Kontaktierung eines wässrigen und/oder alkoholischen Sols einer Verbindung eines aus Silicium und den Haupt- und Nebengruppen-Metallen ausgewählten Elements mit über hydrolysierbare Alkoxygruppen verfügenden Spezies, die mindestens ein organisch modifiziertes Alkoxy silan oder ein davon abgeleitetes Vorkondensat einschliessen, unter Bedingungen, die zu einer (Weiter)hydrolyse der Spezies führen, und die anschliessende Entfernung von gebildetem und gegebenenfalls bereits ursprünglich vorhandenem Alkohol, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol in einer solchen Menge entfernt wird, dass der Restalkohol-Gehalt in der Zusammensetzung nicht mehr als 20 Gew.-% ausmacht.</p>			

#### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

<b>AL</b>	Albanien	<b>ES</b>	Spanien	<b>LS</b>	Lesotho	<b>SI</b>	Slowenien
<b>AM</b>	Armenien	<b>FI</b>	Finnland	<b>LT</b>	Litauen	<b>SK</b>	Slowakei
<b>AT</b>	Österreich	<b>FR</b>	Frankreich	<b>LU</b>	Luxemburg	<b>SN</b>	Senegal
<b>AU</b>	Australien	<b>GA</b>	Gabun	<b>LV</b>	Lettland	<b>SZ</b>	Swasiland
<b>AZ</b>	Aserbaidschan	<b>GB</b>	Vereinigtes Königreich	<b>MC</b>	Monaco	<b>TD</b>	Tschad
<b>BA</b>	Bosnien-Herzegowina	<b>GE</b>	Georgien	<b>MD</b>	Republik Moldau	<b>TG</b>	Togo
<b>BB</b>	Barbados	<b>GH</b>	Ghana	<b>MG</b>	Madagaskar	<b>TJ</b>	Tadschikistan
<b>BE</b>	Belgien	<b>GN</b>	Guinea	<b>MK</b>	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	<b>TM</b>	Turkmenistan
<b>BF</b>	Burkina Faso	<b>GR</b>	Griechenland	<b>ML</b>	Mali	<b>TR</b>	Türkei
<b>BG</b>	Bulgarien	<b>HU</b>	Ungarn	<b>MN</b>	Mongolei	<b>TT</b>	Trinidad und Tobago
<b>BJ</b>	Benin	<b>IE</b>	Irland	<b>MR</b>	Mauretanien	<b>UA</b>	Ukraine
<b>BR</b>	Brasilien	<b>IL</b>	Israel	<b>MW</b>	Malawi	<b>UG</b>	Uganda
<b>BY</b>	Belarus	<b>IS</b>	Island	<b>MX</b>	Mexiko	<b>US</b>	Vereinigte Staaten von Amerika
<b>CA</b>	Kanada	<b>IT</b>	Italien	<b>NE</b>	Niger	<b>UZ</b>	Usbekistan
<b>CF</b>	Zentralafrikanische Republik	<b>JP</b>	Japan	<b>NL</b>	Niederlande	<b>VN</b>	Vietnam
<b>CG</b>	Kongo	<b>KE</b>	Kenia	<b>NO</b>	Norwegen	<b>YU</b>	Jugoslawien
<b>CH</b>	Schweiz	<b>KG</b>	Kirgisistan	<b>NZ</b>	Neuseeland	<b>ZW</b>	Zimbabwe
<b>CI</b>	Côte d'Ivoire	<b>KP</b>	Demokratische Volksrepublik Korea	<b>PL</b>	Polen		
<b>CM</b>	Kamerun			<b>PT</b>	Portugal		
<b>CN</b>	China	<b>KR</b>	Republik Korea	<b>RO</b>	Rumänien		
<b>CU</b>	Kuba	<b>KZ</b>	Kasachstan	<b>RU</b>	Russische Föderation		
<b>CZ</b>	Tschechische Republik	<b>LC</b>	St. Lucia	<b>SD</b>	Sudan		
<b>DE</b>	Deutschland	<b>LI</b>	Liechtenstein	<b>SE</b>	Schweden		
<b>DK</b>	Dänemark	<b>LK</b>	Sri Lanka	<b>SG</b>	Singapur		
<b>EE</b>	Estland	<b>LR</b>	Liberia				

## NANOSTRUKTURIERTE FORMKÖRPER UND SCHICHTEN UND DEREN HERSTELLUNG ÜBER STABILE WASSERLÖSLICHE VORSTUFEN

Die vorliegende Erfindung betrifft nanostrukturierte Formkörper und Schichten und 5 deren Herstellung über stabile wasserlösliche Vorstufen und insbesondere nanostrukturierte Formkörper und Schichten, die sich für optische Zwecke eignen. —

In der Literatur sind Verfahren zur Herstellung von transparenten Werkstoffen, welche aus organisch-anorganischen Kompositen bestehen und bei denen wasser-10 haltige Vorstufen eingesetzt werden, bereits für Beschichtungszwecke beschrieben.

Insbesondere beschreibt JP-A-53-6339 die Synthese eines Komposit, bei welcher ausgehend von einem reaktiv-organisch modifizierten Silan und einem inert-organisch modifizierten Silan die Hydrolyse in Anwesenheit von wäßrigem Kieselsol 15 sowie Phosphorsäure als Katalysator für die Hydrolyse durchgeführt wird. Dabei wird der in der Kondensationsreaktion entstandene Alkohol nicht entfernt.

JP-A-63-37168 beschreibt die Synthese eines Komposit aus in einem wäßrigen Medium dispergierten und radikalisch vernetzenden Monomeren auf Acrylat-Basis 20 und organisch modifizierten Silanen, wobei der organische Rest dieser Silane ebenfalls ein radikalisch vernetzendes System darstellt, in Anwesenheit von kolloidaler Kieselsäure und nicht-ionischen Tensiden. Hydrolyse- und Kondensationsreaktion werden in einem eigenen Verfahrensschritt durchgeführt. Auch hier wird der in der Kondensationsreaktion entstandene Alkohol nicht entfernt.

25

Eine ähnliche Beschreibung findet sich in JP-A-63-37167 für ein System, bei dem die Silan-Komponente über kationisch vernetzende Reste verfügt.

US-A-5411787 beschreibt die Synthese eines Komposit aus in Wasser 30 dispergierten polymeren Bindemitteln, mindestens einer Aminosilan-Komponente und kolloidalen Teilchen mit einer Teilchengröße von weniger als 20 nm. Auch in diesem Fall wird der durch die Hydrolyse des Silans entstandene Alkohol nicht entfernt.

In US-A-4799963 wird die Herstellung von Kompositen auf Silan-Basis beschrieben, in die zusätzlich kolloidale Kieselsäure oder nanoskaliges Ceroxid eingearbeitet werden.

5 In den genannten Literaturstellen finden sich keine Hinweise über den Wirkungsmechanismus und auch nur wenig Angaben über die Topfzeit der darin beschriebenen Systeme. Ebenso fehlen meist die Angaben über Restlösungsmittel-Gehalte, wobei aber ein rechnerisches Nachvollziehen der Synthesen auf Restlösungsmittel-Gehalte von größer als 10 Volumen-% schließen lässt.

10

Auf der Basis des soeben beschriebenen Standes der Technik wurde untersucht, inwieweit durch eine gezielte Beschichtung von kolloidalen Systemen mit funktionellen Silanen eine Reduzierung der Wasserempfindlichkeit, d.h. des Fortschreitens der Hydrolyse- und Kondensationsreaktion, erzielbar ist und inwieweit

15 damit stabile Systeme für die Herstellung von Formkörpern und Schichten herstellbar sind, die sich auch für die industrielle Anwendung eignen.

20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war somit die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von nanostrukturierten Formkörpern und Schichten, vorzugsweise solchen, die für optische Zwecke geeignet sind, über stabile wasserlösliche Zwischenstufen.

25 Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß wäßrige, elektrostatisch stabilisierte (und dadurch extrem konzentrationsempfindliche) kolloidale Suspensionen mit reaktiven monomeren oder oligomeren Komponenten (Silanen oder Vorkondensaten derselben) beschichtet werden können und dadurch beim Aufkonzentrieren den von Stern beschriebenen Effekt (Z. Elektrochem., 508 (1924)) der Aggregation zweier gleichsinnig geladener Teilchen bei deren Annäherung, insbesondere aber auch die ansonsten spontan ablaufenden chemischen Reaktionen zwischen reaktiven

30 Oberflächengruppen zweier Teilchen, nicht zeigen. Die Aufkonzentrierung und Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts auf die Produktseite unter Bildung der Oberflächenkondensate wird durch das im Vakuum durchgeführte Entfernen des in der Kondensationsreaktion entstandenen Alkohols (in der Regel Methanol oder

Ethanol) erreicht, wobei sich bei sehr hoher Lagerstabilität der Kondensate (> 14 Tage) relativ geringe Restlösungsmittel-Gehalte (in der Regel nicht mehr als 20 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-%) ergeben.

5 Durch die Reversibilität der Bindung Oberflächenmodifizierungsmittel-Teilchen (z.B. Wasserstoff-Brückenbindung oder Metall-Sauerstoff-Bindung (-Al-O-Si-, -Ti-O-Si- usw., siehe z.B. Chem. Mat. 7 (1995), 1050 - 52) kann bei Zuführung von Wärme der oben beschriebene Prozeß umgekehrt werden, so daß eine Vernetzung der Partikel unter Verfestigung erfolgen kann. Eine weitere Reaktion kann auch über 10 entsprechend ausgewählte organische Gruppen am Oberflächenmodifizierungsmittel erfolgen (z.B. Reaktion dieser Gruppen untereinander).

So können z.B. wäßrige Sole, wie z.B. Böhmit-,  $TiO_2$ -,  $ZrO_2$ - oder  $SiO_2$ -Sole, aber auch andere wäßrige Sole von Verbindungen der Haupt- und Nebengruppen-Metalle 15 mit organisch modifizierten Alkoxysilanen derart umgesetzt werden, daß nach dem Abziehen des Lösungsmittels und gegebenenfalls der anschließenden Dispergierung des flüssigen Rückstandes in Wasser klare Lösungen erhalten werden, die über einen längeren Zeitraum stabil sind. Dieses Abziehen des Lösungsmittels (Alkohols) ist erforderlich, um die Reaktion der Beschichtung der Teilchen mit den organisch 20 modifizierten Alkoxysilanen so weit zu führen, daß ein hydrolyse- und kondensationsstables flüssiges System entsteht. Diese Systeme können mit üblichen Verfahren beispielsweise für Beschichtungszwecke eingesetzt und je nach funktioneller Gruppe am organisch modifizierten Alkoxyilan gegebenenfalls mit Hilfe 25 entsprechender Katalysatoren thermisch oder photochemisch gehärtet werden. Bei der thermischen Härtung bilden sich anorganische Netzwerke und bei Verwendung entsprechender organischer Gruppen parallel dazu auch organische Verknüpfungen. Die resultierenden Nanokomposite zeichnen sich durch eine hohe Transparenz aus. Wenn sie als Schicht verwendet werden, zeigen sie eine gute Haftung auf sehr vielen Substraten und außerordentlich hohe Kratzfestigkeit.

30

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung für die Bereitstellung von nanostrukturierten Formkörpern und Schichten, welches die Kontaktierung eines wäßrigen und/oder

alkoholischen Sols einer Verbindung eines aus Silicium und den Haupt- und Neben-gruppen-Metallen ausgewählten Elements mit über hydrolysierbare Alkoxygruppen verfügenden Spezies, die mindestens ein organisch modifiziertes Alkoxy silan oder ein davon abgeleitetes Vorkondensat einschließen, unter Bedingungen, die zu einer 5 (Weiter)hydrolyse der Spezies führen, und die anschließende Entfernung von gebildetem und gegebenenfalls bereits ursprünglich vorhandenem Alkohol umfaßt und dadurch gekennzeichnet ist, daß der Alkohol in einer solchen Menge entfernt wird, daß der Restalkohol-Gehalt der Zusammensetzung nicht mehr als 20 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 15 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 10 Gew.- 10 % ausmacht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die durch das obige Verfahren erhältlichen Zusammensetzungen und die Verwendung derselben für die Herstellung von nanostrukturierten Formkörpern und mit nanostrukturierten Schichten 15 versehenen Substraten.

Das erfindungsgemäße Verfahren unterscheidet sich von ähnlichen Verfahren des Standes der Technik insbesondere dadurch, daß ein beträchtlicher Teil des im System vorhandenen Lösungsmittels (Alkohols) aus dem System entfernt wird. 20 Hierdurch wird das Hydrolyse- und Kondensationsgleichgewicht auf die Produktseite verschoben und eine Stabilisierung des entsprechenden flüssigen Systems erreicht. In der Regel werden mindestens 30 Gew.-%, insbesondere mindestens 50 Gew.-% und bevorzugt mindestens 70 Gew.-% der Theorie des durch Hydrolyse von Alkoxy- gruppen entstandenen Alkohols entfernt. Besonders bevorzugt werden mindestens 25 80 Gew.-% und noch bevorzugter 90 Gew.-% dieses Alkohols entfernt. In dieser Berechnung ist der gegebenenfalls ursprünglich vorhandene Alkohol (z.B. aus dem Sol-Ausgangsmaterial) nicht eingeschlossen (es wird davon ausgegangen, daß die entsprechende Alkoholmenge zu 100% entfernt wird), wohl aber die Menge an Alkohol, die bereits bei der Herstellung der gegebenenfalls eingesetzten 30 Vorkondensate entstanden ist. Dadurch wird in der Regel erreicht, daß 10 - 80% (vorzugsweise 20 - 50%) aller anwesenden kondensationsfähigen (hydrolysierten) Gruppen des Silans eine Kondensationsreaktion eingehen.

Die Entfernung des Alkohols aus dem Reaktionssystem erfolgt vorzugsweise unter verminderter Druck, damit eine zu starke thermische Belastung des Systems vermieden werden kann. In der Regel sollte bei der Entfernung des Alkohols aus dem System eine Temperatur von 60°C, insbesondere 50°C und besonders bevorzugt 40°C, nicht überschritten werden.

Im folgenden werden die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Ausgangsmaterialien näher beschrieben.

10 Bei dem eingesetzten Sol kann es sich sowohl um ein wäßriges als auch ein alkoholisches oder ein wäßrig/alkoholisches Sol handeln. Bevorzugt werden rein wäßrige Sole eingesetzt. Wird ein Sol mit Alkohol-Gehalt eingesetzt, handelt es sich bei dem Alkohol vorzugsweise um einen solchen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, d.h. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol und die Butanole.

15 Das erfindungsgemäße Sol enthält eine oder mehrere Verbindungen (vorzugsweise eine Verbindung) eines oder mehrerer Elemente, die aus Silicium und den Haupt- und Nebengruppen-Metallen ausgewählt sind. Bei den Haupt- und Nebengruppen-Metallen handelt es sich vorzugsweise um solche aus der dritten und vierten Hauptgruppe (insbesondere Al, Ga, Ge und Sn) und der dritten bis fünften Nebengruppe des Periodensystems (insbesondere Ti, Zr, Hf, V, Nb und Ta). Es können jedoch auch andere Metallverbindungen zu vorteilhaften Ergebnissen führen, wie beispielsweise solche von Zn, Mo und W.

20 25 Bei den entsprechenden Elementverbindungen handelt es sich vorzugsweise um Oxide, Oxidhydrate, Sulfide, Selenide oder Phosphate, wobei Oxide und Oxidhydrate besonders bevorzugt sind. Demgemäß handelt es sich bei den im erfindungsgemäß eingesetzten Sol vorhandenen Verbindungen insbesondere (und bevorzugt) um  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlOOH}$  (insbesondere Böhmit),  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  und Mischungen derselben.

30 Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Sol weist in der Regel einen Feststoffgehalt von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 und besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-%, auf.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Spezies mit hydrolysierbaren Alkoxygruppen schließen mindestens ein organisch modifiziertes Alkoxysilan bzw. ein davon abgeleitetes Vorkondensat ein. Organisch modifizierte Alkoxysilane, die erfindungsgemäß bevorzugt werden, sind solche der allgemeinen Formel (I):

5  $R'^{4-x}Si(OR)_x$  (I)  
in welcher die Reste R, gleich oder verschieden voneinander (vorzugsweise gleich), gegebenenfalls substituierte (vorzugsweise unsubstituierte) Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 8, bevorzugt 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen (insbesondere Methyl oder Ethyl), die Reste R', gleich oder  
10 verschieden voneinander, jeweils eine gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellen und x 1, 2 oder 3 ist.

Beispiele für Reste R' in der obigen Formel sind Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylaryl-,  
15 Arylalkyl-, Arylalkenyl-, Alkenylaryl-Reste (vorzugsweise mit jeweils 1 bis 12 und insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und cyclische Formen einschließend), die durch Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoffatome oder die Gruppe NR" (R" = Wasserstoff oder C<sub>1-4</sub>-Alkyl) unterbrochen sein können und einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe der Halogene und der gegebenenfalls substituierten Amino-, Amid-, Carboxy-, Mercapto-, Isocyanato-, Hydroxy-, Alkoxy-, Alkoxy-  
20 carbonyl-, Acryloxy-, Methacryloxy- oder Epoxygruppen tragen können.

Besonders bevorzugt befindet sich unter den obigen Alkoxysilanen der allgemeinen Formel (I) mindestens eines, in welchem mindestens ein Rest R' über eine Gruppierung verfügt, die eine Polyadditions- (einschließlich Polymerisations-) oder  
25 Polykondensationsreaktion eingehen kann.

Bei dieser zur Polyadditions- oder Polykondensationsreaktion befähigten Gruppierung handelt es sich vorzugsweise um eine Epoxygruppe oder (vorzugsweise aktivierte) Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen (insbesondere Doppelbindungen), wobei eine (Meth)acrylatgruppe ein besonders bevorzugtes Beispiel für die letztgenannten Gruppierungen ist.

Demgemäß sind besonders bevorzugte organisch modifizierte Alkoxy silane der allgemeinen Formel (I) zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung solche, in denen  $x = 2$  oder  $3$  und insbesondere  $3$  ist und ein Rest (der einzige Rest)  $R'$  für  $\omega$ -Glycidyloxy- $C_{2-6}$ -alkyl oder  $\omega$ -(Meth)acryloxy- $C_{2-6}$ -alkyl steht.

5 Konkrete Beispiele für derartige Silane sind 3-Glycidyloxypropyltri(m)ethoxysilan, 3,4-Epoxybutyltrimethoxysilan und 2-(3,4-Epoxyhexyl)ethyltrimethoxysilan sowie 3-(Meth)acryloxypropyltri(m)ethoxysilan und 2-(Meth)acryloxyethyltri(m)ethoxysilan. Weitere Beispiele für geeignete Verbindungen mit  $x = 1$  oder  $2$  sind 3-Glycidyloxypropyldimethyl(m)ethoxysilan, 3-Glycidyloxypropylmethyldi(m)ethoxysilan, 3-(Meth)acryloxypropylmethyldi(m)ethoxysilan und 2-(Meth)acryloxyethylmethyldi(m)ethoxysilan.

10 Weitere Alkoxy silane, die gegebenenfalls als solche, bevorzugt aber in Kombination mit Alkoxy silanen mit den obigen zur Polyadditions- bzw. Polykondensationsreaktion befähigten Gruppierungen eingesetzt werden können, sind beispielsweise Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetra-n-propoxysilan, Tetra-n-butoxysilan, Cyclohexyltrimethoxysilan, Cyclopentyltrimethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Phenylethyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, n-Propyltrimethoxysilan, Cyclohexylmethyl-dimethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Diisopropyldimethoxysilan, Phenylmethyl-dimethoxysilan, Phenylethyltriethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Phenylmethyldiethoxysilan und Phenylmethylethoxysilan.

15 Insbesondere wenn den erfindungsgemäßen nanostrukturierten Formkörpern und Schichten schmutz- und wasserabweisende Eigenschaften und eine niedrige Oberflächenenergie verliehen werden sollen, können zusammen mit dem organisch modifizierten Alkoxy silan auch Silane eingesetzt werden, die über direkt an Silicium gebundene fluorierte Alkyl-Reste mit mindestens  $4$  Kohlenstoffatomen (und vorzugsweise mindestens  $3$  Fluoratomen) verfügen, wobei die Kohlenstoffatome in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung zum Silicium vorzugsweise keine Fluoratome tragen, z.B. (Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)methyldiethoxysilan, (Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)triethoxysilan, (Heptadecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)methyldiethoxysilan und (Heptadecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)triethoxysilan.

Selbstverständlich können die Spezies mit hydrolysierbaren Alkoxygruppen, die erfindungsgemäß eingesetzt werden, zusätzlich zu den obigen Silanen (insbesondere den organisch modifizierten) auch von Silanen verschiedene Spezies umfassen. Beispiele hierfür sind Alkoxide (vorzugsweise mit C<sub>1-4</sub>-Alkoxygruppen) von

5 Aluminium, Titan, Zirkonium, Tantal, Niob, Zinn, Zink, Wolfram, Germanium und Bor. Konkrete Beispiele für derartige Verbindungen sind Aluminium-sek.-butylat, Titanisopropoxid, Titanpropoxid, Titanbutoxid, Zirkoniumisopropoxid, Zirkoniumpropoxid, Zirkoniumbutoxid, Zirkoniummethoxid, Tantalethoxid, Tantalbutoxid, Niobethoxid, Niobbutoxid, Zinn-t-butoxid, Wolfram(VI)ethoxid, Germaniummethoxid, Germanium-10 isopropoxid und Di-t-butoxyaluminotriethoxysilan.

Insbesondere bei den reaktionsfähigeren Alkoxiden (z.B. von Al, Ti, Zr usw.) kann es sich empfehlen, diese in komplexierter Form einzusetzen, wobei Beispiele für geeignete Komplexierungsmittel z.B. ungesättigte Carbonsäuren und β-Dicarbonyl-15 Verbindungen, wie z.B. Methacrylsäure, Acetylacetone und Acetessigsäureethylester, sind. Werden von den organisch modifizierten Alkoxy silanen verschiedene Spezies mit hydrolysierbaren Alkoxygruppen eingesetzt, so beträgt das Molverhältnis der organisch modifizierten Alkoxy silane zu den davon verschiedenen Spezies vorzugsweise mindestens 2:1, insbesondere mindestens 5:1 und besonders 20 bevorzugt mindestens 10:1.

Wenn im erfindungsgemäßen Verfahren die bevorzugt eingesetzten organisch modifizierten Alkoxy silane mit zu einer Polykondensations- bzw. Polyadditionsreaktion befähigter Gruppierung eingesetzt werden, ist es bevorzugt, der entsprechenden Zusammensetzung auch eine Starterkomponente einzuverleiben, wobei das Molverhältnis von Starter zu organischer Gruppe in der Regel 0,15:1 nicht 25 übersteigt.

Werden z.B. Silane der allgemeinen Formel (I) mit Epoxygruppen eingesetzt, eignen 30 sich als Starter insbesondere Imidazole, Amine, Säureanhydride und Lewis-Säuren. Wenn Imidazole eingesetzt werden sollen, ist 1-Methylimidazol besonders bevorzugt. Andere bevorzugte Beispiele für Imidazol-Starter sind 2-Methylimidazol und 2-Phenylimidazol. Beispiele für Starter aus der Gruppe der primären,

sekundären und tertiären Amine sind Ethylen diamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, 1,6-Diaminohexan, 1,6-Bis(dimethylamino)hexan, Tetramethyl-ethylendiamin, N,N,N',N"-Pentamethyldiethylentriamin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan, Cyclohexan-1,2-diamin, 2-(Aminomethyl)-3,3,5-trimethylcyclopentylamin, 4,4'-Diaminocyclohexylmethan, 1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexan, Bis(4-amino-3-methylcyclohexyl)methan, 1,8-Diamino-p-menthan, 3-(Aminoethyl)-3,3,5-trimethylcyclohexylamin (Isophorondiamin), Piperazin, Piperidin, Urotropin, Bis(4-aminophenyl)methan und Bis(4-aminophenyl)sulfon. Die als Starter eingesetzten Amine können auch mit Silanen funktionalisiert sein. Beispiele hierfür sind N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, Aminopropyltrimethoxysilan und Aminopropyltriethoxysilan. Zusätzlich können Bortrifluorid-Addukte von Aminen, wie beispielsweise  $\text{BF}_3$ -Ethylamin, eingesetzt werden. Weiter kann die organische Vernetzung mit Hilfe von Säureanhydriden (vorzugsweise in Kombination mit tertiären Aminen), wie Ethylbicyclo[2.2.1]hepten-2,3-dicarbonsäureanhydrid, Hexahydroneaphthalindicarbonsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, 1,2-Cyclohexandicarbonsäureanhydrid, aber auch [3-(Triethoxysilyl)propyl]bernsteinsäureanhydrid bewerkstelligt werden. Zusätzlich geeignete Katalysatoren für die Vernetzung von Epoxygruppen im vorliegenden Fall sind (gegebenenfalls vorhydrolysierte) Alkoxide von Aluminium, Titan und Zirkonium, z.B.  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ , sowie organische Carbonsäuren, wie z.B. Propionsäure.

Im Falle der Verwendung von Silanen der obigen Formel (I), die über (Meth)acrylatgruppen verfügen, kann der Zusammensetzung ein herkömmlicher thermischer Polymerisationskatalysator oder ein herkömmlicher Photopolymerisationskatalysator zugesetzt werden. Beispiele für bevorzugt eingesetzte thermische Katalysatoren sind Azobisisobutyronitril, Diacylperoxide (z.B. Dibenzoylperoxid und Dilauroylperoxid), Peroxydicarbonate, Alkylperester, Perketale, Alkyl- oder Arylperoxide, Ketonperoxide und Hydroperoxide.

Selbstverständlich ist es auch möglich, der Zusammensetzung rein organische Komponenten einzuverleiben, die mit reaktiven Gruppen an den Silanen der allgemeinen Formel (I) reagieren und so eine weitere Vernetzung bei der Härtung herbeiführen können. Zum Beispiel sind im Falle der Verwendung von Silanen mit

(Meth)acrylatgruppe konkrete Beispiele für nützliche Vernetzungsmittel Bisphenol A-Bisacrylat, Bisphenol A-Bismethacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Neopentylglycoldimethacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, Diethylenglycoldiacrylat, Diethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldiacrylat, 5 Triethylenglycoldimethacrylat, Tetraethylenglycoldiacrylat, Tetraethylenglycoldimethacrylat, Polyethylenglycoldiacrylat, Polyethylenglycoldimethacrylat, 2,2,3,3-Tetrafluor-1,4-butandioldiacrylat und -dimethacrylat, 1,1,5,5-Tetrahydroperfluorpentyl-1,5-diacrylat und -dimethacrylat, Hexafluorbisphenol A-Diacrylat und -Dimethacrylat, Octafluorhexandiol-1,6-diacrylat und -dimethacrylat, 1,3-Bis(3-methacryloxypropyl)-10 tetrakis(trimethylsiloxy)disiloxan, 1,3-Bis(3-acryloxypropyl)tetrakis(trimethylsiloxy)disiloxan, 1,3-Bis(3-methacryloxypropyl)tetramethyldisiloxan und 1,3-Bis(3-acryloxypropyl)tetramethyldisiloxan.

Werden nanostrukturierte Formkörper und Schichten mit hydrophilen Eigenschaften 15 gewünscht, ist es zum Beispiel möglich, der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zusätzlich Komponenten einzuverleiben, die zu derartigen hydrophilen Eigenschaften führen. Hierzu können kovalent an die anorganische Matrix anbindbare Komponenten (z.B. eine Komponente mit freier Hydroxygruppe, wie (Meth)acrylsäure-2-hydroxyethylester) oder eine frei in der Matrix bewegliche hydrophile 20 Komponente (z.B. ein Tensid) oder eine Kombination der beiden verwendet werden.

Bei den erfindungsgemäß einzusetzenden Bedingungen, die zu einer (Weiter)-hydrolyse der Spezies mit hydrolysierbaren Alkoxygruppen bzw. der entsprechenden Vorkondensate führen, handelt es sich vorzugsweise um die Anwesenheit von 25 mindestens 0,5 Mol H<sub>2</sub>O pro hydrolysierbarer Alkoxygruppe. Diese Wassermenge wird in der Regel bereits durch das im Sol vorhandene Wasser bereitgestellt. Ist dies nicht der Fall, sollte die entsprechende Wassermenge separat zugesetzt werden.

Noch bevorzugter ist es, wenn ein Katalysator für die Hydrolyse (und Kondensation) 30 der Alkoxygruppen anwesend ist. Bevorzugte Katalysatoren für diesen Zweck sind saure Katalysatoren, z.B. wäßrige (Mineral)säuren wie z.B. HCl.

Das Mengenverhältnis der eingesetzten Ausgangsmaterialien (Sol und Spezies mit hydrolysierbaren Alkoxygruppen) wird vorzugsweise so gewählt, daß im endgültigen Formkörper bzw. in der endgültigen Schicht (nach Härtung) der vom Sol herrührende Feststoffgehalt 1 bis 50 Gew.-% und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% des 5 Formkörpers bzw. der Schicht ausmacht.

Das Verfahren der Kontaktierung des wäßrigen und/oder alkoholischen Sols mit den Spezies mit hydrolysierbaren Alkoxygruppen unter Bedingungen, die zu einer Hydrolyse der Spezies mit Alkoxygruppen führen, ist dem Fachmann geläufig und 10 wird in den folgenden Beispielen weiter erläutert. Nach der Entfernung des Lösungsmittels (Alkohols) aus der Zusammensetzung (die in der Regel dazu führt, daß 10 bis 80% und insbesondere 20 bis 50% der hydrolysierbaren Ausgangs-Alkoxygruppen eine Kondensationsreaktion eingegangen sind) kann es sich für bestimmte Zwecke als vorteilhaft erweisen, die resultierende Zusammensetzung 15 durch Zugabe von Wasser auf eine geeignete Viskosität einzustellen. Bevorzugt liegt die Viskosität der Zusammensetzung, insbesondere für Beschichtungszwecke, unter 5000 mPas, insbesondere unter 3000 mPas.

Zur Herstellung von nanostrukturierten Formkörpern und mit nanostrukturierten 20 Schichten versehenen Substraten mit Hilfe der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bringt man diese entweder in eine Form ein oder auf ein Substrat auf und führt anschließend - gegebenenfalls nach vorangehender Trocknung bei Raumtemperatur bzw. leicht erhöhter Temperatur, insbesondere im Falle der Herstellung von Schichten - eine thermische (und gegebenenfalls zusätzlich eine photo- 25 chemische) Härtung durch. Im Falle der Herstellung von Schichten können alle herkömmlichen Beschichtungsverfahren eingesetzt werden, z.B. Tauchen, Fluten, Walzen, Sprühen, Rakeln, Schleudern oder Siebdruck.

Die Aushärtetemperatur liegt in der Regel im Bereich von 90°C bis 300°C, 30 insbesondere 110°C bis 200°C, im Falle der Schichtherstellung insbesondere auch abhängig von der Temperaturbeständigkeit des zu beschichtenden Substrats.

Wie bereits eingangs erwähnt, eignet sich die erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Beschichtung der verschiedensten Substrate und zeigt auf diesen auch ohne Oberflächenbehandlung in vielen Fällen eine sehr gute Haftung sowie eine außerordentlich hohe Kratzfestigkeit. Besonders bevorzugte Substrate für die Schicht-

5 herstellung sind Glas, nicht transparente und transparente Kunststoffe und Metalle. Beispiele für geeignete Kunststoffe sind Polycarbonat, Poly(meth)acrylate, Polystyrol Polyvinylchlorid, Polyethylenterephthalat, Polypropylen und Polyethylen, während ein bevorzugtes Metall-Substrat Aluminium ist.

10 Demgemäß eignen sich die erfindungsgemäß zugänglichen Zusammensetzungen für eine Vielzahl von Anwendungen. Beispiele hierfür sind insbesondere die folgenden:

Beschichtung zur Erhöhung der Kratz- und Abriebfestigkeit auf:

15

- Decklacken von Haushaltsgegenständen und Transportmitteln
- transparenten und nicht-transparenten Polymerbauteilen
- metallischen Untergründen
- keramischen und Glasuntergründen

20 Beschichtung zur Verbesserung der Abrieb- und Korrosionsbeständigkeit von Edel- und Nicht-Edelmetallen:

- Mg: Motorblöcke, Brillengestelle, Sportgeräte, Felgen, Getriebegehäuse
- Al: Transportmittel-Karosserien, Felgen, Fassadenelemente, Möbel, Wärmetauscher
- Stahl: Preßformen zur Bauteilherstellung, Sanitärarmaturen
- Zn: Dachkonstruktionen, Schußwaffen, Airbag-Beschleunigungsmassen
- Cu: Türbeschläge, Wärmetauscher, Waschbecken

30 Beschichtungen zur Verbesserung des Reinigungsverhaltens:

Hinsichtlich Beispielen für diese Anwendung sei auf die DE-A-19544763 verwiesen.

Beschichtungen zur Verbesserung der Bauteilentformung und Verringerung der Anhaftung:

- Metall- und Polymertransportbänder
- 5 – Walzen für Polymerisationsreaktionen
- Preßformen zur Herstellung von Polystyrol-Bauteilen
- Antigraffiti auf Decklacken und Fassaden

Beschichtungen für Antibeschlageffekt:

10

- Transportmittelverglasung
- Brillengläser
- Spiegel (z.B. Badezimmer-, Kfz-Rück- und Kosmetikspiegel)
- optische Bauteile (z.B. Spektroskopspiegel und Laserprismen)

15 – Elemente zur Verkapselung (z.B. Gehäuse für meteorologische Geräte)

Beschichtungen für Antireflexeigenschaften:

20

- Polymer- oder Glasabdeckungen von Anzeigeelementen (z.B. Kfz-Armaturenbretter, Schaufensterverglasungen)

Beschichtungen für lebensmitteltechnische Anwendungen:

25

- Diffusionssperrsichten (Verhinderung der Diffusion von z.B. Gasen, Acetaldehyd, Blei- oder Alkaliionen, Geruchs- und Geschmacksstoffen)

Beschichtung von Hohlglasartikeln:

30

- Beschichtungen von Getränkeflaschen zur Erhöhung des Berstdruckes
- Einfärbung von farblosem Glas mittels einer Beschichtung

## Herstellung von optischen Formkörpern und selbsttragenden Folien:

- Nanokomposit-Brillengläser
- kratz- und abriebfeste Folien für Verpackungen

5

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der vorliegenden Erfindung. In allen diesen Beispielen wurde das durch die Hydrolyse entstandene Lösungsmittel (Ethanol) zu mindestens etwa 95% entfernt.

### 10 Beispiel 1

27,8 g (0,1 Mol) (3-Glycidyloxypropyl)triethoxysilan (GLYEO) wurden mit 27,8 g Kieselsol (30 gew.-%-ige wäßrige Lösung von  $\text{SiO}_2$ , Levasil® 200S der Firma Bayer) versetzt. Das Gemisch wurde anschließend 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

15 Darauf wurde das durch Hydrolyse entstandene Ethanol destillativ entfernt (Rotationsverdampfer, maximale Badtemperatur 40°C). Der Rückstand wurde mit 1,11 g (0,0005 Mol) N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (DIAMO) versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

20 Mit dem resultierenden System wurden Polycarbonat- und Aluminium-Platten sowie CR-39-Linsen beschichtet. Die Polycarbonat-Platten wurden durch Coronaentladung vorbehandelt. Die beschichteten Polycarbonat- und Aluminium-Platten wurden nach 30-minütiger Aufbewahrung bei Raumtemperatur 4 Stunden bei 130°C ausgehärtet. Die CR-39-Linsen wurden nach 30-minütiger Aufbewahrung bei Raumtemperatur 4  
25 Stunden bei 90°C ausgehärtet.

### Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurden statt DIAMO 3,05 g (0,001 Mol) [3-(Tri-30 ethoxysilyl)propyl]bernsteinsäureanhydrid (GF20) eingesetzt. Die Untersuchung der Abriebbeständigkeit von mit dieser Zusammensetzung beschichteten Polycarbonat-Platten ergab beim Taber-Abrasions-Test (Rollenmaterial CS 10F, 1000 Zyklen, Rollenlast 500 g) einen Streulichtverlust von 7%.

**Beispiel 3**

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde statt des Kieselols eine Böhmit-Suspension (2,78 g Disperal® P3 in 25 g destilliertem Wasser) verwendet.

5

**Beispiel 4**

Beispiel 3 wurde wiederholt, jedoch wurden als Katalysator statt DIAMO 3,78 g (0,01 Mol) Al(OEtOBu)<sub>3</sub> verwendet.

10

**Beispiel 5**

27,8 g (0,1 Mol) GLYEO wurden mit 27,8 g des in Beispiel 1 beschriebenen Kieselols versetzt. Das Gemisch wurde anschließend 5 Stunden bei

15 Raumtemperatur gerührt, worauf sich eine Entfernung des durch Hydrolyse entstandenen Ethanols wie in Beispiel 1 beschrieben anschloß. Der Rückstand wurde mit 2,84 g (0,01 Mol) TiO<sub>2</sub>-haltigem Sol, das wie im folgenden beschrieben hergestellt worden war, versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

20 Zur Herstellung des TiO<sub>2</sub>-haltigen Sols wurden 28,42 g (0,1 Mol) Tetraisopropylorthotitanat (Ti(OiPr)<sub>4</sub>) in 60 ml Isopropanol gelöst und mit konzentrierter Salzsäure im Molverhältnis 1:1 versetzt. Nach 2-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurden die flüchtigen Bestandteile abrotiert und der Rückstand wurde in 70 ml Wasser aufgenommen.

25

**Beispiel 6**

139,0 g (0,5 Mol) GLYEO wurden mit 62,4 g (0,3 Mol) Tetraethoxysilan (TEOS) gemischt. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer HCl-sauren Böhmit-Suspension

30 (12,82 g nanoskaliges Böhmitpulver in 128,20 g 0,1 n HCl-Lösung) versetzt und 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das durch Hydrolyse entstandene Ethanol wurde wie in Beispiel 1 beschrieben destillativ entfernt. Darauf wurden der Mischung

3,78 g (0,01 Mol)  $\text{Al(OEtOBu)}_3$  zugesetzt, woran sich ein 1-stündiges Rühren bei Raumtemperatur anschloß.

Durch Coronaentladung vorbehandelte Polycarbonat-Platten und Plasma-  
5 vorbehandelte CR-39-Linsen wurden mit der so hergestellten Zusammensetzung  
beschichtet und eine Stunde thermisch bei 130° bzw. 90°C ausgehärtet.

### **Beispiel 7**

10 29,0 g (0,1 Mol) 3-Methacryloxypropyltriethoxsilan wurden mit 29,0 g des in Beispiel  
1 beschriebenen Kieselsols versetzt und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.  
Anschließend wurde die Mischung mit 13,0 g (0,1 Mol) Methacrylsäure-2-hydroxy-  
ethylester (als hydrophiler Komponente) versetzt und 30 Minuten bei  
Raumtemperatur gerührt. Daran schloß sich eine destillative Entfernung (wie in  
15 Beispiel 1 beschrieben) des durch Hydrolyse entstandenen Alkohols aus dem  
Reaktionsgemisch an. Dem eingeengten Reaktionsgemisch wurden 0,48 g  
Dibenzoylperoxid (1 Mol-% bezogen auf vorhandene Doppelbindungen) zugesetzt.

20 Die so hergestellte Zusammensetzung wurde auf durch Coronaentladung  
vorbehandelte Polymethylmethacrylat-Platten aufgetragen und 4 Stunden thermisch  
bei 95°C gehärtet.

### **Beispiel 8**

25 55,6 g 3-Glycidyloxypropyltriethoxsilan wurden mit 0,51 g Tridecafluor-1,1,2,2-tetra-  
hydrooctyl-1-triethoxsilan versetzt und gerührt. Die resultierende Mischung wurde  
mit 10,85 g 0,1 n HCl (entsprechend der stöchiometrischen Wassermenge für die  
Hydrolyse der Alkoxy silane) versetzt. Nach 24-stündigem Rühren bei  
Raumtemperatur wurden 55,6 g des in Beispiel 1 beschriebenen Kieselsols dazu-  
30 gegeben und es wurde 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der durch die  
Hydrolyse entstandene Alkohol wurde wie in Beispiel 1 beschrieben am Rotations-  
verdampfer entfernt (abrotierte Menge 26,4 g). Darauf wurden 2,22 g DIAMO  
zugesetzt und es wurde eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

**Beispiel 9**

278,42 g GLYEO wurden mit 54 g 0,1 n HCl unter Röhren 5 Stunden mit 10 g eines Reaktionsproduktes aus 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan und Polyethylenglycol-600

5 bei Raumtemperatur cohydrolysiert. Das bei der Vorhydrolyse entstandene Ethanol wurde am Rotationsverdampfer abgezogen (Badtemperatur 25°C, 30 - 40 mbar). Anschließend wurden in dieses Gemisch 926 g des in Beispiel 1 beschriebenen Kieselols eingerührt, worauf 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde. Darauf 10 wurden 11,12 g DIAMO als Starter zugesetzt und es wurde eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Unter starkem Röhren wurden dann 20 g eines nicht-ionischen Tensids auf Silicon-Basis zugesetzt.

Mit der resultierenden Zusammensetzung beschichtete Floatglas-Substrate wurden im Trockenschrank 4 Stunden bei 130°C ausgehärtet.

15

**Beispiel 10**

Beispiel 1 wurde wiederholt, aber statt DIAMO wurden 1,32 g (0,005 Mol) Trimethoxysilylpropyldiethylentriamin (TRIAMO) eingesetzt.

20

**Beispiel 11**

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurden statt DIAMO 0,74 g (0,01 Mol) Propionsäure als Starter verwendet.

25

**Beispiel 12**

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurden statt DIAMO 3,87 g (0,01 Mol) Al(OEtOBu)<sub>3</sub> als Starter verwendet.

30

**Beispiel 13**

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurden statt DIAMO 0,41 g (0,005 Mol) 1-Methylimidazol als Starter verwendet.

5

**Beispiel 14**

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurden statt DIAMO 5,27 g (0,01 Mol) einer Mischung verwendet, die durch Vereinigen von 3-Aminopropyltriethoxysilan (AMEO)

10 mit GF20 im Molverhältnis 1:1 unter Eiskühlung erhalten worden war.

**Beispiel 15**

Beispiel 6 wurde wiederholt, jedoch wurden statt der HCl-sauren Böhmit-Suspension

15 95,5 g des in Beispiel 1 beschriebenen Kieselsols verwendet und die Menge an Katalysator wurde verfünffacht.

Durch Coronaentladung vorbehandelte Polycarbonat-Platten und Plasma-vorbehandelte CR-39-Linsen wurden mit der resultierenden Zusammensetzung

20 beschichtet und eine Stunde thermisch bei 130°C bzw. 90°C ausgehärtet.

**Beispiel 16**

27,8 g (0,1 Mol) GLYEO wurden mit 13,5 g 0,1 n HCl versetzt und 2 Stunden bei

25 Raumtemperatur gerührt. Zu diesem Vorhydrolysat wurden 27,8 g Organosol (30 Gew.-% SiO<sub>2</sub> in Isopropanol, Bayer PPL 6454-6456) gegeben und 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden das durch Hydrolyse entstandene Ethanol sowie das Lösungsmittel Isopropanol destillativ entfernt. Der Rückstand wurde mit 18,9 g H<sub>2</sub>O (pH 3,2) versetzt. Anschließend wurden 1,11 g (0,0005 Mol) DIAMO unter starkem Rühren zugegeben und es wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

Mit der resultierenden Zusammensetzung wurden Polycarbonat- und Aluminium-Platten sowie CR-39-Linsen beschichtet. Die Polycarbonat-Platten wurden durch Coronaentladung vorbehandelt. Die beschichteten Polycarbonat- und Aluminium-Platten wurden nach 30-minütiger Aufbewahrung bei Raumtemperatur 4 Stunden bei 5 130°C ausgehärtet. Die CR-39-Linsen wurden nach 30 Minuten bei Raumtemperatur 4 Stunden bei 90°C ausgehärtet.

### Beispiel 17

10 139,0 g (0,5 Mol) GLYEO wurden mit 62,4 g (0,3 Mol) TEOS gemischt und stöchiometrisch mit 0,1 n Salzsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das durch Hydrolyse und Kondensation entstandene Ethanol destillativ entfernt. Das eingeengte Reaktionsgemisch wurde nun mit einer HCl-sauren Böhmit-Suspension (12,82 g Böhmit-Pulver 15 in 128,8 g 0,1 n HCl-Lösung) versetzt und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Mischung wurden dann tropfenweise 3,78 g (0,01 Mol)  $\text{Al}(\text{OEtOBu})_3$  zugesetzt. Das so hergestellte Beschichtungsmaterial wurde noch ca. 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

20 Corona-vorbehandelte Polycarbonat-Platten bzw. Plasma-vorbehandelte CR-39-Linsen wurden beschichtet und eine Stunde thermisch bei 130°C bzw. 90°C ausgehärtet.

### Beispiel 18

25 139,0 g (0,5 Mol) GLYEO wurden mit 62,4 g (0,3 Mol) TEOS gemischt und stöchiometrisch mit 0,1 n Salzsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das durch Hydrolyse und Kondensation entstandene Ethanol destillativ entfernt. Der eingeengten Reaktions- 30 mischung wurden 30 Gew.-% angesäuerte Kieselsol-Lösung (siehe Beispiel 1) zugesetzt und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Mischung wurden dann tropfenweise 18,9 g (0,05 Mol)  $\text{Al}(\text{OEtOBu})_3$  zugesetzt. Das so hergestellte Beschichtungsmaterial wurde noch ca. 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Corona-vorbehandelte Polycarbonat-Platten bzw. Plasma-vorbehandelte CR-39-Linsen wurden beschichtet und eine Stunde thermisch bei 130°C bzw. 90°C ausgehärtet.

5 **Beispiel 19**

27,8 g (0,1 Mol) GLYEO wurden mit 0,51 g Fluorsilan (siehe Beispiel 8; 1 Mol-% bezüglich GLYEO) versetzt und gerührt. Die Mischung wurde mit 5,46 g 0,1 n HCl, die der stöchiometrischen Menge an Wasser zur Hydrolyse entsprechen, versetzt.

10 Das Gemisch wurde anschließend 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde der durch Hydrolyse und Kondensation entstandene Alkohol abrotiert. Der Rückstand wurde mit 3,87 g (0,01 Mol)  $\text{Al(OEtOBu)}_3$  und 27,8 g angesäuertem Kieselsol (siehe Beispiel 1) versetzt und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

15 **Beispiel 20**

27,8 g (0,1 Mol) GLYEO wurden mit 0,255 g Fluorsilan (siehe Beispiel 8; 0,5 Mol-% bezüglich GLYEO) versetzt und gerührt. Die Mischung wurde mit 5,43 g 0,1 n HCl, die der stöchiometrischen Menge an Wasser zur Hydrolyse entsprechen, versetzt.

20 Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde der durch die Hydrolyse entstandene Alkohol abrotiert. Die abrotierte Menge von ca. 13 g entspricht ca. 95%. Der Rückstand wurde mit einer Böhmit-Suspension (2,78 g Disperal® P3 in 25 ml 0,1 n Salzsäure-Lösung) dispergiert, mit 1,89 g (0,005 Mol)  $\text{Al(OEtOBu)}_3$  versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

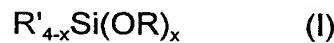
**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung für die Bereitstellung von nanostrukturierten Formkörpern und Schichten, umfassend die Kontaktierung eines wäßrigen und/oder alkoholischen Sols einer Verbindung eines aus Silicium und den Haupt- und Nebengruppen-Metallen ausgewählten Elements mit über hydrolysierbare Alkoxygruppen verfügenden Spezies, die mindestens ein organisch modifiziertes Alkoxysilan oder ein davon abgeleitetes Vor-kondensat einschließen, unter Bedingungen, die zu einer (Weiter)hydrolyse der Spezies führen, und die anschließende Entfernung von gebildetem und gegebenenfalls bereits ursprünglich vorhandenem Alkohol, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkohol in einer solchen Menge entfernt wird, daß der Rest-alkohol-Gehalt in der Zusammensetzung nicht mehr als 20 Gew.-% ausmacht.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, in welchem die entfernte Alkohol-Menge die Menge ist, die zusätzlich zur Gesamtmenge des gegebenenfalls bereits ursprünglich vorhandenen Alkohols mindestens 30 Gew.-% und insbesondere mindestens 50 Gew.-% des Alkohols entspricht, der durch Hydrolyse aller ursprünglich vorhandenen Alkoxygruppen theoretisch gebildet werden kann.
- 20 3. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, in welchem der Zusammensetzung nach der Entfernung des Alkohols Wasser zur Einstellung einer geeigneten Viskosität zugesetzt wird.
- 25 4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, in welchem ein wäßriges Sol eingesetzt wird.
5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, in welchem die das Sol aufbauenden Verbindungen von mindestens einem aus Silicium und den Metallen der dritten und vierten Hauptgruppe und der dritten bis fünften Nebengruppe des Periodensystems ausgewählten Element, und insbesondere von Si, Al, Sn, Ti oder Zr, abgeleitet sind.

6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, in welchem es sich bei den das Sol aufbauenden Verbindungen um mindestens ein Oxid(hydrat), Sulfid, Selenid oder Phosphat, insbesondere um ein Oxid(hydrat), handelt.

5 7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, in welchem es sich bei dem Sol um ein solches von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{TiO}_2$  und/oder  $\text{ZrO}_2$  handelt. —

8. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, in welchem das organisch modifizierte Alkoxy silan mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel  
10 (I) einschließt:



in welcher die Reste R gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellen, die Reste  $\text{R}'$ , gleich oder verschieden voneinander, jeweils eine gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellen und  $x$  1, 2 oder 3 ist.  
15

9. Verfahren nach Anspruch 8, in welchem die Reste R  $\text{C}_{1-4}$ -Alkylgruppen, insbesondere Methyl und Ethyl, repräsentieren,  $x$  2 oder 3, insbesondere 3, ist und der bzw. mindestens einer der Rest(e)  $\text{R}'$  über eine Gruppierung verfügt,  
20 die zu einer Polyadditions- oder Polykondensationsreaktion befähigt ist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, in welchem die zur Polyadditions- oder Polykondensationsreaktion befähigte Gruppierung eine Epoxygruppe oder eine vorzugsweise aktivierte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung, insbesondere eine (Meth)acrylatgruppe, ist.  
25

11. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 8 bis 10, in welchem es sich bei dem bzw. mindestens einem der Rest(e)  $\text{R}'$  um eine  $\omega$ -Glycidoxy- $\text{C}_{2-6}$ -alkylgruppe oder eine  $\omega$ -(Meth)acryloxy- $\text{C}_{2-6}$ -alkylgruppe handelt.  
30

12. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 9 bis 11, in welchem der Zusammensetzung ein Katalysator für die Polyadditions- bzw. Polykondensationsreaktion zugesetzt wird.

13. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 12, in welchem die Bedingungen, die zu einer (Weiter)hydrolyse der über hydrolysierbare Alkoxygruppen verfügenden Spezies führen, die Anwesenheit von (a) mindestens 0,5 Mol H<sub>2</sub>O pro hydrolysierbarer Alkoxygruppe und (b) einem vorzugsweise sauren Katalysator für die Hydrolysereaktion einschließen.

5 14. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 13, bei dem das Sol in einer solchen Menge eingesetzt wird, daß im fertiggestellten Formkörper bzw. in der fertiggestellten Schicht der Sol-Feststoffgehalt 1 bis 50 Gew.-% und 10 insbesondere 5 bis 30 Gew.-% des Formkörpers bzw. der Schicht ausmacht.

15 15. Zusammensetzung für die Bereitstellung von nanostrukturierten Formkörpern und Schichten, erhältlich gemäß dem Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 14.

15 16. Verfahren zur Herstellung von nanostrukturierten Formkörpern und mit nanostrukturierten Schichten versehenen Substraten, bei dem man eine gemäß dem Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 14 hergestellte Zusammensetzung

20 (a) in eine Form einbringt; oder  
(b) auf ein Substrat aufbringt; und anschließend eine thermische und gegebenenfalls zusätzlich eine photochemische Härtung durchführt.

25 17. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem es sich bei dem Substrat um ein solches aus Glas, Kunststoff oder Metall handelt.

18. Nanostrukturierte Formkörper und mit nanostrukturierten Schichten versehene Substrate, erhältlich nach dem Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 30 16 und 17.

19. Verwendung der nanostrukturierten Formkörper und mit nanostrukturierten Schichten versehenen Substrate nach Anspruch 18 für optische Zwecke.